

第4節

体積変化制御の物理と化学

1. はじめに

コンクリートは、荷重を受けたときの弾性変形および時間に依存した塑性変形を生じることに加えて、外力によらないセメントの水和反応、硬化体中の水分の移動、硬化体の温度変化、水和物の炭酸化などにより体積変化を生じる。コンクリートの置かれる環境や構造物の条件によっては、外力によらない体積変化が重要な意味を持つこともある。たとえば、硬化体に生じる負の体積変化が鋼材や近接部材に拘束された場合、コンクリートには引張応力が生じ、時にはひび割れ発生にいたり、機能上、美観上、かつ耐久性上、種々の弊害をもたらす。

コンクリートの体積変化は、表3-4-1¹⁾に示すように多くの種類があり、発生時期や原因は多岐に渡る。実際には各々の体積変化が単独で生じることが稀で、いくつかの体積変化が複合して生じることが多い。

それぞれの体積変化が生じる機構、さらにはそれらを制御する手法は幅広く研究され、かなりの部分が解明されてきた。ここではセメントの水和反応に直接起因する収縮をはじめ、実用上、とくに重要な乾燥収縮、さらに、コンクリートの高強度化に伴ってクローズアップされた自己収縮に的を絞り、それらの物理化学的な機構について現在まで得られている知見を概説する。混和剤・材の

利用による体積変化制御の観点では、収縮低減剤と膨張材を取り上げ、それらの作用機構についての知見を記述する。

2. 水和反応による収縮

未水和のセメントと水が反応して生成する水和物の固相としての体積は、前二者の体積の和より小さくなる。セメント硬化体の固相(未水和セメント+反応生成物)の体積と液相(未水和水)の体積の総和よりなる実質部分の体積減少が水和収縮であり、(1)式で表される(図3-4-1²⁾)。水和収縮は、化学収縮または硬化収縮と呼ばれることもある。

$$S_{hy} = \frac{(V_c + V_w) - V_{hy}}{V_{ci} + V_{wi}} \times 100 \quad (1)$$

S_{hy} ：水和収縮率(%)

V_{ci} 、 V_{wi} ：練混ぜ直前におけるセメントおよび水の体積(cm^3)

V_c 、 V_w ：水和したセメントおよび水の体積(cm^3)

V_{hy} ：水和生成物の固相としての体積(cm^3)

水和収縮は、セメント系材料の体積変化を支配する重要な現象である。沈下は、練混ぜ後ごく初期のコンクリートがまだ可塑性な状態において、水との密度差により固体粒子が分離して沈降することに加え、水和収縮によっても生じると考えら

表3-4-1 コンクリートの体積変化の特徴

種類	おもな発生時期	原因	おもな影響要因	オーダー
沈下	打込時から2時間程度	重力、材料分離	単位水量、打込み高さ	10^3
プラスチック収縮	打込後から数時間	水の蒸発、水和収縮	水セメント比、気温、湿度、風速	10^3
湿潤膨張	湿潤開始から数時間	水の侵入	水セメント比、湿度、部材寸法	10^4
温度膨張・収縮	凝結～2,3週間程度	水和熱による温度変化	単位セメント量、セメントの種類、湿度	10^4
自己収縮	凝結始発から数ヶ月	水和収縮	水セメント比、セメントの種類、温度	10^4
乾燥収縮	硬化後、乾燥開始後数ヶ月	水の逸散	単位水量、湿度、部材寸法	10^4

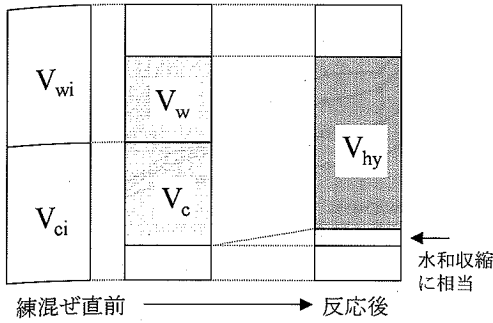


図3-4-1 (1)式中の記号の定義

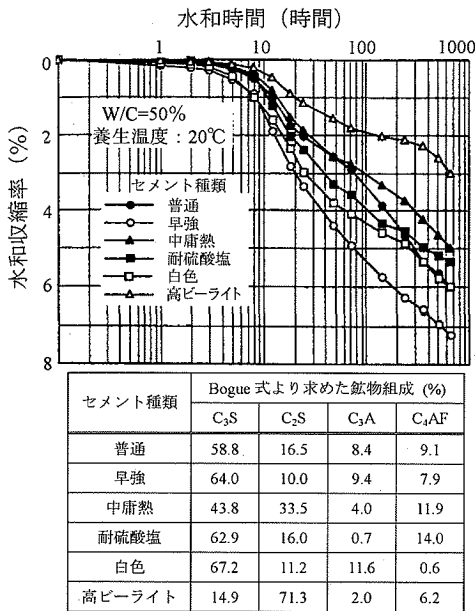


図3-4-2 水和収縮に及ぼすセメント種類の影響

れている。プラスチック収縮は、ブリーディング水の上昇速度に比較して表面からの水分の蒸発速度が速い場合に生じるが、水結合材比が小さい場合には乾燥を受けない条件でも生じることがある。水和収縮は内部空隙の増加をもたらす、外部から水の供給がない場合や水の浸透速度が空隙形成速度に追いつかない場合は間隙水が不飽和となり、硬化体の内部は一種の乾燥状態となる。この現象は自己乾燥と呼ばれ³⁾、水分の逸散を伴う乾燥と区別される。この自己乾燥による毛細管張力の発生も、プラスチック収縮の原因になると考えられている。

水和収縮量は、各クリンカー鉱物が反応する際に生じる収縮量の和であり、セメントの鉱物組成の相違、すなわちセメントの種類により異なる。表3-4-2⁴⁾は、主要クリンカー鉱物の完全水和時に

表3-4-2 クリンカー鉱物の水和収縮の計算例

(a) エーライト(C₃S)

水和反応式*	C ₃ S + 5.3H → C _{1.7} SH _{4.0} + 1.3CH			
質量 (g)	228.33	95.51	227.51	96.33
密度 (g/cm ³)	3.12	1.00	1.90	2.24
体積 (cm ³)	73.2	95.5	119.7	43.0
	168.7		162.7	
水和収縮率 (%)	(168.7-162.7)×100/168.7=3.56			

(b) ビーライト(C₂S)

水和反応式*	C ₃ S + 4.3H → C _{1.7} SH _{4.0} + 0.3CH			
質量 (g)	172.25	77.49	227.51	22.23
密度 (g/cm ³)	3.28	1.00	1.90	2.24
体積 (cm ³)	52.5	77.5	119.7	9.9
	130.0		129.6	
水和収縮率 (%)	(130.0-129.6)×100/130.0=0.31			

(c) アルミネート相(C₃A)

水和反応式*	C ₃ A + C \bar{S} H ₂ + 10H → C ₄ A \bar{S} H ₁₂			
質量 (g)	270.20	172.19	180.20	622.59
密度 (g/cm ³)	3.03	2.32	1.00	1.95
体積 (cm ³)	89.2	74.2	180.2	319.3
	343.6			319.3
水和収縮率 (%)	(343.6-319.3)×100/343.6=7.07			

(*) C=CaO, S=SiO₂, A=Al₂O₃, F=Fe₂O₃, H=H₂O, \bar{S} =SO₃

における水和収縮率の計算例であり、アルミネート相 (C₃A) は大きく、ビーライト (C₂S) は小さい。図3-4-2⁵⁾は、各種セメントの水和収縮率の測定例を示すが、早強セメントは大きく、高ビーライト系のセメントは小さいことが分かる。

3. 乾燥収縮

3.1 乾燥収縮現象

コンクリートが乾燥を受けて硬化体中の水分が逸散し、収縮する現象である。乾燥収縮は変形に応じて発生する応力が大きく、ひび割れに直結するため、問題を生じることが多い。

図3-4-3⁶⁾は、セメント硬化体を種々の相対湿度下で平衡状態まで乾燥させたときの、乾燥収縮ひずみと質量減少率を測定した例である。両者の関係は図3-4-4⁷⁾のように模式的に表すことができ、加熱する場合を除くと、勾配の異なる4つの区間に分けることができる。①の区間は相対湿度 > 85%で起こり、質量減少の大きさの割に収縮量は小さい。②は相対湿度90~40%の範囲で起こり、質量減少に対して収縮量が大きく、実用上重要な部分である。③は質量減少が起こるにも関わらず、

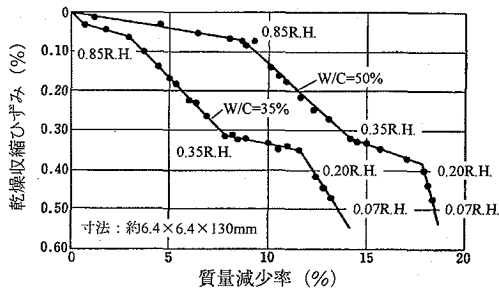


図3-4-3 各種湿度下での乾燥収縮ひずみと質量減少率の関係

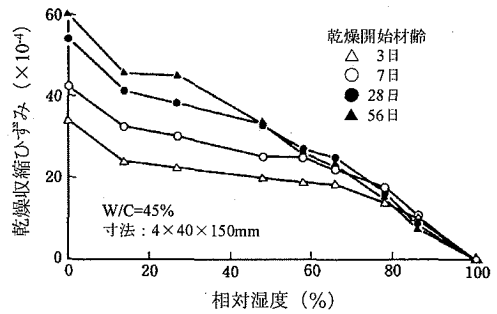


図3-4-5 乾燥収縮ひずみと相対湿度の関係

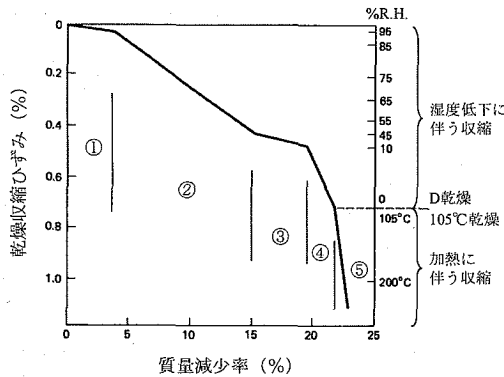


図3-4-4 乾燥収縮—質量減少率関係の模式図

収縮はほとんど生じない。④の区間は相対湿度20～0%で起こり、質量減少に比べて最も大きい収縮が生じる。

これらの現象は、硬化体中の水の役割と密接に関係している。①の区間は比較的大きな空隙からの水の脱離であり、水と固体表面との相互作用が弱く収縮に関係しない。②は毛細管空隙中の凝縮水の脱離であり、毛細管張力に伴う収縮が顕著に現れる。③は毛細管空隙中の凝縮水がなくなり、乾燥により管壁の吸着水のみが失われ、収縮にはほとんど関係しない。④は、失われる水は吸着水ではなく、むしろ結合水のように化学的に強く結びついた水と考えられる⁹⁾。

図3-4-5⁹⁾は、乾燥収縮ひずみと相対湿度の関係である。模式的に図3-4-6⁹⁾のように表すことができ、曲線が特異な形状を示すのは、乾燥収縮機構の遷移に伴うものであると受け取られている。

3.2 乾燥収縮の機構

乾燥収縮は、セメント水和物の化学的、鉱物的な性質の変化ではなく、水分逸散に伴う物理的な挙動と考えられている。この考えに基づく乾燥収

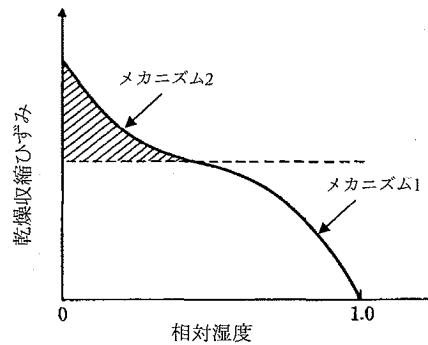


図3-4-6 乾燥収縮—相対湿度関係の模式図

縮の機構のおもな理論としては、毛細管張力機構、分離圧機構、表面張力機構、層間水の移動機構などがある。

3.2.1 毛細管張力機構

この機構は、乾燥によるメニスカスの形成(図3-4-7⁹⁾)によって毛細管水中に引張応力が生じ、これが硬化体に弾性的な体積減少を生じさせるとするものである。基礎となる界面物理化学の法則より毛細管張力機構を説明すると、以下ようになる。

凹面状の表面を持つ水は表面張力の影響により、平面状の表面を持つ水より蒸気圧が小さく、水面の形状を半円球とすると、気液界面の曲率半径と蒸気圧との関係は(2)式(Kelvin式)で表すことができる。 r_k はケルビン半径と呼ばれ、大気の相対湿度が p/p_0 である時に円管内の水に対する相対湿度が100%となつて、蒸発も凝縮もしない平衡状態となる円管の半径である。

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{2\gamma M}{RT\rho} \frac{1}{r_k} \quad (2)$$

ここに、 p ：蒸気圧(N/m²)

p_0 ：飽和蒸気圧(N/m²)

γ ：液の表面張力(N/m)

M: 液の分子量(kg/mol)
 R: 気体定数(J/K・mol)
 T: 絶対温度(K)
 ρ : 液の密度(kg/m³)
 r_K : 毛細管の半径(m)

この時毛細管水中に発生する引張応力(毛細管張力)は、(3)式(Young-Laplace式)で与えられる。

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{r_K} \quad (3)$$

ここに、 Δp : 毛細管張力(N/m²)
 γ : 液の表面張力(N/m)
 r_K : 毛細管の半径(m)

(2)、(3)式より、(4)式を得る。

$$\Delta p = \frac{RT\rho}{M} \ln \frac{p}{p_0} \quad (4)$$

これより、毛細管張力は相対湿度の低下に伴い増加する。この機構は、中・高湿度域で作用すると考えられている。

3.2.2 分離圧機構(膨張圧機構)

ある湿度において、吸着水の層厚は周囲の蒸気圧によって決まる。しかし、粒子間の距離が比較的小さいと、吸着水の層厚は周囲の湿度ではなくこの距離によって決定されることがある。このような吸着が妨害される部分では分離圧(膨張圧)が作用し、ゲル粒子は引き離されている。分離圧機構は、乾燥時にその圧力の一部が解放され、ゲル粒子間距離が減少して収縮を生じるとするものである。Powers¹⁰⁾は図3-4-8に示すモデル化を行い、全湿度領域に渡る収縮をこの機構で説明できるとしている。

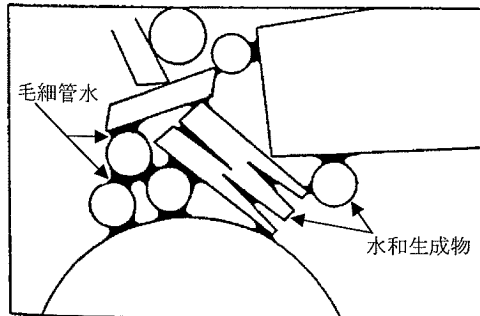


図3-4-7 セメント硬化体中の毛細管水

3.2.3 表面張力機構(表面エネルギーの変化機構)

この機構は、吸着水の脱離によるゲル粒子の表面張力の変化が体積変化を引き起こすとするものである。図3-4-9¹¹⁾に示すように、ゲル粒子に吸着された水は固体の表面層の一部と見なされ、固体の表面張力は緩和されている。相対湿度の低下と共に吸着水が失われ、表面張力が増大し、固体粒子内部に圧縮応力が生じて収縮する。

細孔壁への水分子の吸着量はたとえば(5)式(BET式)で表され、相対湿度が高いほど増大する。

$$n = \frac{n^\infty K \frac{p}{p_0}}{\left\{1 - \frac{p}{p_0}\right\} \left\{1 + (K-1) \frac{p}{p_0}\right\}} \quad (5)$$

ここに、n: 吸着量(m³/kg)
 n^∞ : 単分子層での飽和吸着量(m³/kg)
 p: 平衡圧(N/m²)
 p_0 : 飽和蒸気圧(N/m²)
 K: 平衡定数

高湿度領域で蒸発する毛細管水の量が変化しても表面張力には影響せず、この機構は相対湿度が40%以下において有効であるといわれる¹²⁾。

3.2.4 層間水の移動機構

この機構は、カルシウムシリケート水和物(C-S-H)への水の出入りが層間隔に影響し、体積変化を引き起こすとするものである。Feldman-Sereda¹³⁾

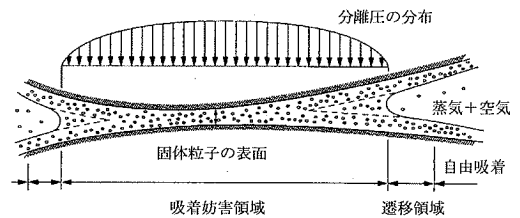


図3-4-8 吸着遮断領域と分離圧

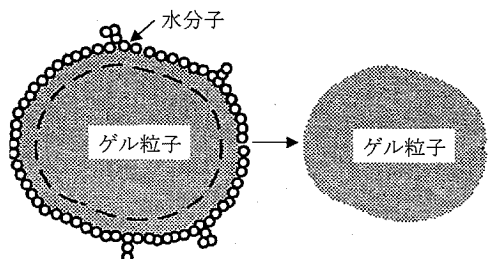


図3-4-9 表面張力機構の模式図

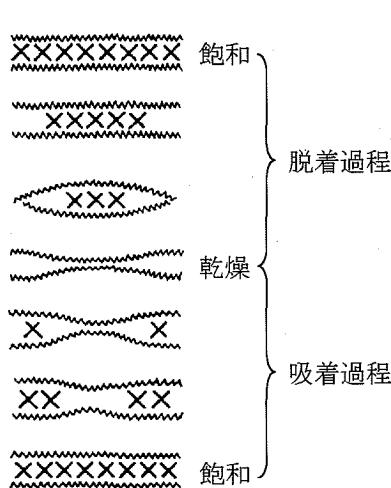


図3-4-10 層間水の挙動の模式図

は、図3-4-10に示すように層間水の出入りは可逆性であるとしている。Ishai¹⁴⁾は、層間内の水は非可逆性で、この機構によって生じる体積変化は収縮のみであるとしている。内川ら¹⁵⁾は、きわめて低い湿度領域でこの機構の生ずることを説明している。

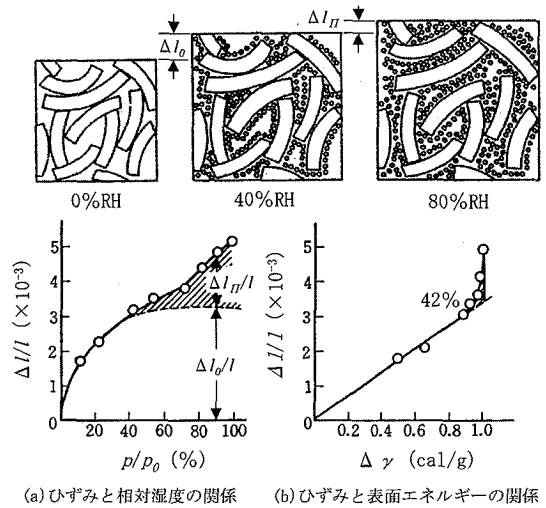
現段階では全湿度域に渡り、セメント系材料の非回復性を含めた収縮挙動を十分に説明できる統一された理論はない。一般には複数のメカニズムが混在していると受け取られており、中・高湿度域では毛細管張力機構と分離圧機構、低湿度域では表面張力機構と層間水の移動機構を有力とする説が多い。

Wittmann¹²⁾は、図3-4-11にその概念を示すように、2つの機構を組み合わせたモデル(ミュンヘンモデル)を提案している。低湿度域では表面張力機構を、高湿度域では分離圧機構を導入している。図中(b)の直線は、ひずみと表面エネルギーの関係を描いており、相対湿度42%以下の範囲でよい一致をみる。それ以上の湿度域では、図中(a)の網掛け部分で示される付加的なひずみが生じるが、これは分離圧の作用により説明される。

4. 自己収縮

4.1 自己収縮現象

自己収縮はセメントの水和により巨視的に生じる体積減少であり、水分の侵入や逸散、温度変化、外力や外部拘束に起因する体積減少を含まない。この現象は古くから知られていたが、通常のコンク



(a) ひずみと相対湿度の関係 (b) ひずみと表面エネルギーの関係

図3-4-11 C-S-H粒子への水分付着モデルとセメント硬化体の長さ変化

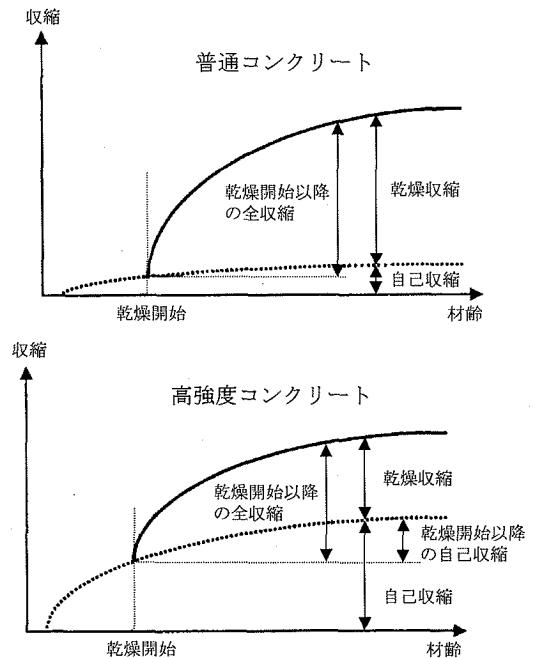


図3-4-12 普通・高強度コンクリートの収縮性状

リートで測定された自己収縮の大きさはたかだか50~100×10⁻⁶程度¹⁶⁾であり、乾燥収縮と比べて1桁程度小さいことから、実用上の目的では乾燥収縮と区別する必要はないとされてきた¹⁷⁾。しかし、水結合材比が小さく硬化体の組織が緻密になるほど自己収縮は顕著になり¹⁸⁾、場合によっては自己収縮のみによりひび割れ発生にいたることもある¹⁹⁾。

図3-4-12²⁰⁾は、普通および高強度コンクリートの収縮の特徴を模式的に示したものである。普通コンクリートでは収縮の大部分は乾燥収縮が占め

しており、全収縮＝乾燥収縮としても実用上大きな問題は生じないが、高強度コンクリートでは自己収縮の影響が相対的に大きくなる。図3-4-13²³⁾は全収縮と自己収縮の関係を示しており、自己収縮の寄与率は水結合材比の低下と共に大きくなり、水結合材比0.17のコンクリートでは、収縮の大部分が自己収縮によって占められることが分かる。図3-4-14¹⁹⁾は、自己収縮による変形を完全に拘束した際に発生する拘束応力を示すが、水結合材比が小さいコンクリートでは、自己収縮のみによって大きな拘束応力が生じ、貫通ひび割れが発生し得ることを示している。

自己収縮は、セメント種類(その化合物組成)によって大きく異なる。(6)式²³⁾は、セメントの化合物組成からペーストの自己収縮ひずみを予測するための重回帰式を示す。間隙相のC₃A、C₄AFの係数は、ほかの鉱物の係数に比べて1～2桁大きく、これらの反応が自己収縮に大きく関与する。また、間隙相に占めるC₃Aの比率が大きいほど自己収縮は増大する²³⁾。

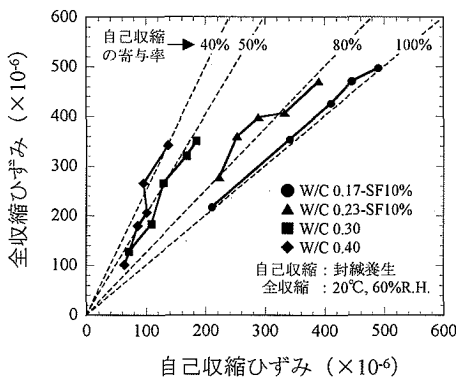


図3-4-13 全収縮に占める自己収縮の寄与率

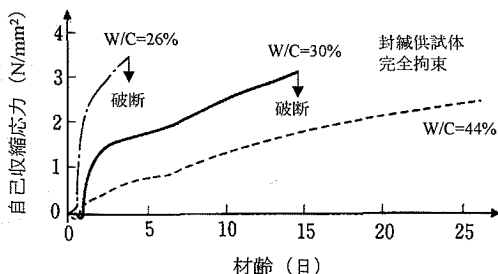


図3-4-14 コンクリートの自己収縮応力

$$\begin{aligned} \epsilon_{as}(t) = & -0.012 \alpha_{C_3S}(t) \cdot (\%C_3S) \\ & -0.070 \alpha_{C_2S}(t) \cdot (\%C_2S) \\ & +2.256 \alpha_{C_3A}(t) \cdot (\%C_3A) \\ & +0.859 \alpha_{C_4AF}(t) \cdot (\%C_4AF) \end{aligned} \quad (6)$$

ここに、 $\epsilon_{as}(t)$: 水セメント比30%のセメントペーストにおける材齢1日を原点とした自己収縮ひずみ($\times 10^6$)

t: 材齢(日)

例として、 $\alpha_{C_3S}(t)$: C₃Sの反応率(%)

(%C₃S): C₃Sの含有率(%)

4.2 自己収縮の機構

自己収縮は、水和収縮が引き金になり生じる。しかし、両者の大きさに一律の関係はなく、自己収縮による巨視的な体積減少は、水和収縮によるものより少なくとも1桁程度小さい(図3-4-15²³⁾)。

自己収縮を生じさせる駆動力は、自己乾燥により間隙水に発生する毛細管張力であると考えられており、その機構は、水の移動や消失のメカニズムは異なるものの、高湿度域における乾燥収縮の機構、すなわち毛細管張力機構と基本的に同じであると受け取られている²⁴⁾。図3-4-16²⁵⁾は、自己乾

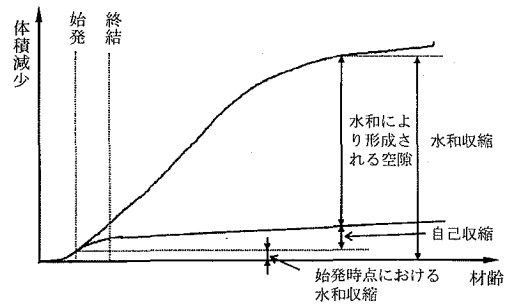


図3-4-15 水和収縮と自己収縮の関係

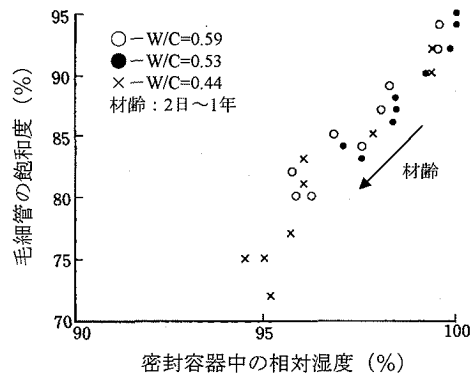


図3-4-16 セメント硬化体の自己乾燥

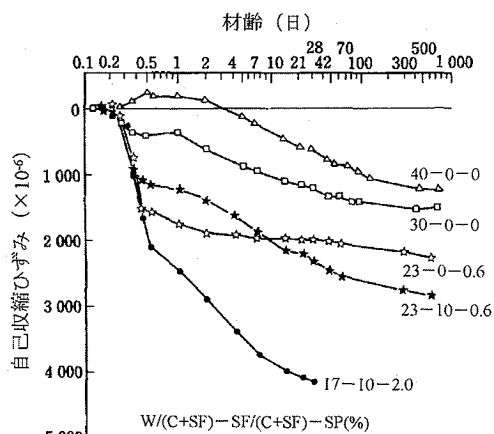


図3-4-17 セメントペーストの自己収縮

燥の進行を毛細管の飽和度の減少として測定した結果である。水セメント比が小さくなるほど、硬化体の自己乾燥状態が著しくなる様子がうかがえる。

図3-4-17²⁰⁾は、水結合材比の異なるセメントペーストの自己収縮を測定した例である。材齢1日までの自己収縮は、水結合材比が小さいほど大きい。材齢1日以後になると、シリカフェーム無混入では、逆に水セメント比が大きいほど自己収縮の増加速度が大きい。水結合材比0.17の場合、長期に渡り大きな自己収縮を生じている。水セメント比の影響が材齢によって異なる機構は、次のように説明される。すなわち、材齢1日程度以前では、水結合材比が小さいほど間隙水のメニスカス半径が減少し、毛細管張力が大きくなる影響が卓越する²⁷⁾。しかし、材齢と共に硬化体の弾性係数が増加してくると、収縮力と抵抗力の兼ね合いがより重要になる。水結合材比が極めて小さい場合は、長期材齢で水和が停滞することも自己収縮速度が減少する一因と考えられる²⁸⁾。

5. 乾燥収縮を低減する材料

乾燥収縮ひび割れに対して有効な対策となる諸方法のうち、材料面からのアプローチ、特に混和材料を用いる方法は広く普及している。

5.1 収縮低減剤

5.1.1 収縮低減剤の位置づけ

収縮低減剤は、乾燥収縮の発生機構を根拠に1980年代初頭に開発・実用化された有機系の混和

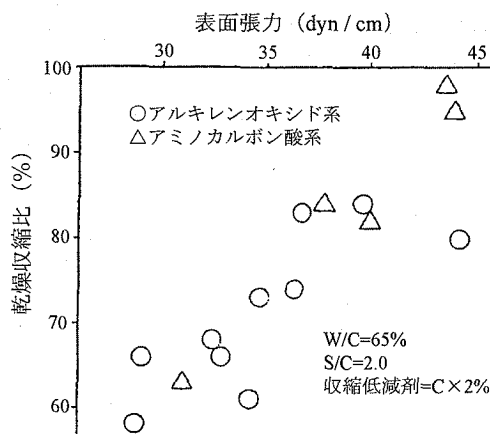


図3-4-18 乾燥収縮比と表面張力の関係

剤である。化学混和剤では、単位水量の低減を期待する減水剤や流動化剤などを除くと、収縮ひび割れの実践的な対策は収縮低減剤に限定される。現状では収縮低減剤の明確な定義はないが、後述するように、その作用機構は膨張材のそれとは本質的に異なることより、「その膨脹によらず、セメント硬化体における空隙水の表面張力を持続的に低く抑える機能によってセメント系材料の収縮を低減する混和材料」とでも定義づけられよう²⁹⁾。

5.1.2 表面張力低減作用

図3-4-18³⁰⁾は、20℃環境下における表面張力の測定値と乾燥収縮比(収縮低減剤無混和に対する混和セメントペーストの乾燥収縮の比)の関係を示す。表面張力は、収縮低減剤を2%含むセメントペーストから、2.5時間経過後に上澄み液を採取してウィルヘルミー表面張力計で測定している。これより、収縮低減剤混和液がセメント溶液中においても液相の表面張力を30～45dyn/cm(純水の表面張力は72.75dyn/cm)にまで低下している。また、両者の相関は高く、組成の異なるものであっても表面張力の低下機能により乾燥収縮を一元的に評価できることが分かる。

5.1.3 収縮低減剤の作用機構

図3-4-19³¹⁾は、アルキレンオキド系の収縮低減剤を混和したセメントペーストを、種々の湿度下で平衡状態まで乾燥させ、その長さ変化と質量変化を測定した例である。収縮低減剤の混和により質量減少率が増し、逆に乾燥収縮は減少している。質量減少率と乾燥収縮の関係を示すと、図3-4-20³⁰⁾のように収縮低減剤の有無および量によって明らかな違いがある。硬化体の細孔構造は収縮

低減剤によってさほど変化しないため、収縮低減剤の混和により硬化体空隙中の水の表面張力が低下し、質量減少と乾燥収縮の関係に変化が現れたことを示している。

3.2.1の(2)式によれば、ほかの条件が同一の場合、表面張力の低下に応じて相平衡となる液のケルビン半径は小さくなる。このケルビン半径と質量減少率との関係を示すと、図3-4-21³⁰⁾のように収縮低減剤量によらず一定の関係を示す。これは、収縮低減剤を混和した硬化体中の空隙水の表面張力が、長期に渡って低く維持されることを示している。

水の表面張力に起因する毛細管張力は、先に示した(3)式で表され、硬化体に生ずる内部応力は、個々の空隙で生じた張力の和として(7)式で表すこ

とができる。

$$\sigma_{cp} = W_e \cdot \Delta p \tag{7}$$

ここに、 σ_{cp} ：硬化体に生じる圧縮応力(N/m²)

W_e ：残留揮発性水分(kg/m³・セメント硬化体)

これより、同一ケルビン半径の条件では乾燥収縮が単に表面張力の比で表せることから、基準セメントペーストの乾燥収縮に比表面張力を乗じた値を収縮低減剤混和ペーストの乾燥収縮と仮定できる。この仮定による計算値を実測値と対比して混和率ごとに示すと、図3-4-22³⁰⁾のように、実測値と計算値がよく一致する。これは、収縮低減剤の混和による毛細管水の表面張力の低下により、硬化体に作用する圧縮応力が理論上の値にまで低

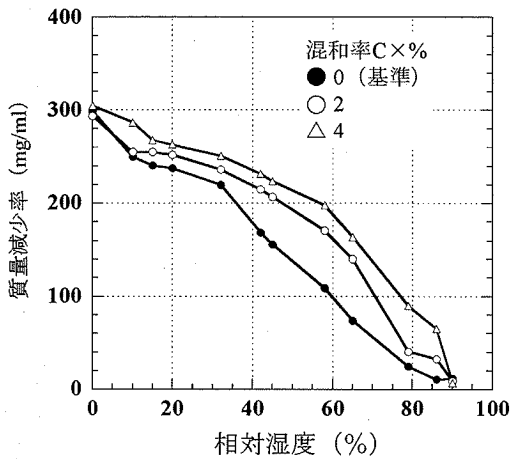


図3-4-19 質量減少率および乾燥収縮と相対湿度の関係 (材齢8週)

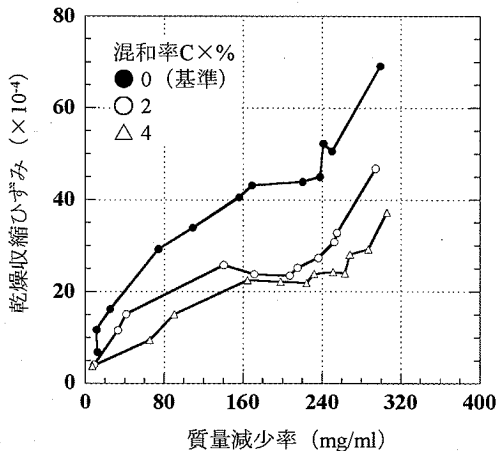
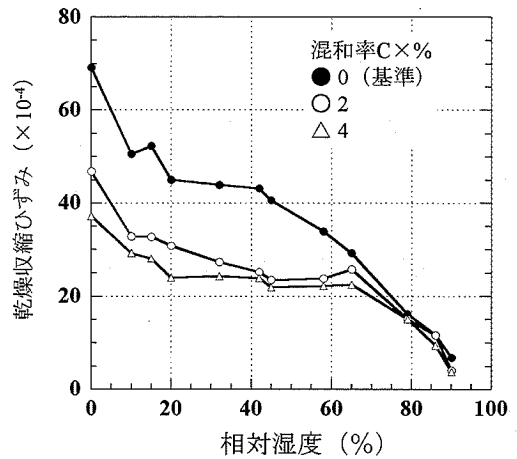


図3-4-20 乾燥収縮と質量減少率の関係

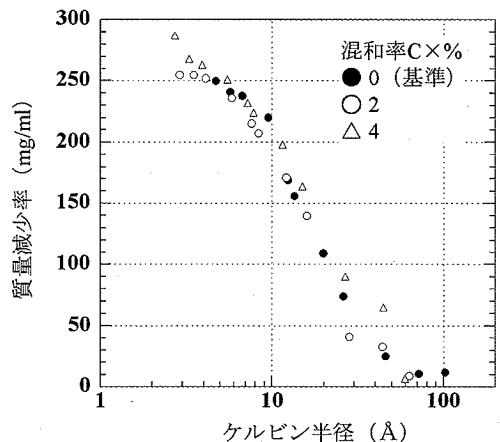


図3-4-21 質量減少率とケルビン半径の関係

表3-4-3 セメント系膨張材の水和収縮の計算例

(a) エトリンガイト系

水和反応式*	$6\text{CaO} + \text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}} + 8\text{C}\bar{\text{S}} + 96\text{H} \rightarrow 3(\text{C}_6\text{A}\bar{\text{S}}_3\text{H}_{12})$				
質量 (g)	336.48	610.27	1089.2	1729.9	3765.87
密度 (g/cm ³)	3.34	2.61	2.96	1.00	1.73
体積 (cm ³)	100.7	233.8	368.0	1729.9	2176.8
	2432.4				2176.8
水和収縮率 (%)	$(2432.4 - 2176.8) \times 100 / 2432.4 = 10.51$				

(b) 石灰系

水和反応式*	$\text{CaO} + \text{H} \rightarrow \text{CH}$		
質量 (g)	56.08	18.02	74.1
密度 (g/cm ³)	3.34	1.00	2.24
体積 (cm ³)	16.8	18.0	33.1
	34.8		33.1
水和収縮率 (%)	$(34.8 - 33.1) \times 100 / 34.8 = 4.89$		

C=CaO, A=Al₂O₃, H=H₂O, $\bar{\text{S}}$ =SO₃

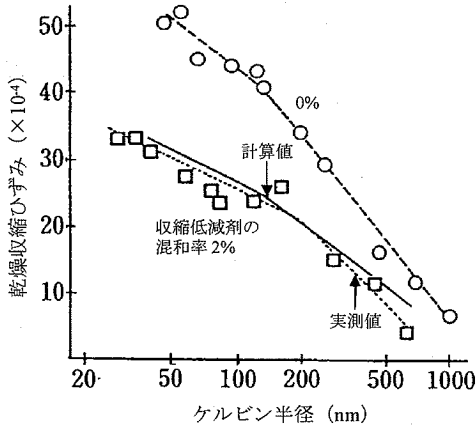


図3-4-22 乾燥収縮とケルビン半径の関係

減されていることを意味する。

毛細管張力理論以外の乾燥収縮低減の機構について、永松ら³²⁾は、毛細管張力の発生により分離圧の低下、層間水の逸散が生じ、粒子の接近によって収縮ひずみが発生すると述べている。また、佐久田ら³³⁾は、毛細管張力だけでは収縮低減剤を多量に混和した場合の効果を説明することができず、セメントゲルの膨潤の影響を考慮する必要があることを示唆している。

5.2 膨張材

5.2.1 膨張材の位置づけ

膨張性の混和材には、セメント系膨張材、アルミナ粉系、鉄粉系、MgO系などが実用化されているが、最も一般的に使用されているのはセメント系膨張材(以下、膨張材)である。膨張材は、エトリンガイトを積極的に生成させて膨張性を付与するエトリンガイト系と、遊離石灰による膨脹を有効に利用した石灰系に大別される。1980年にJIS A 6202(コンクリート用膨張材)が制定され、土木・建築の両学会からは膨脹コンクリートの設計施工指針が刊行されている^{34),35)}。膨張材は「セメントおよび水と共に練混ぜた場合、水和反応によって

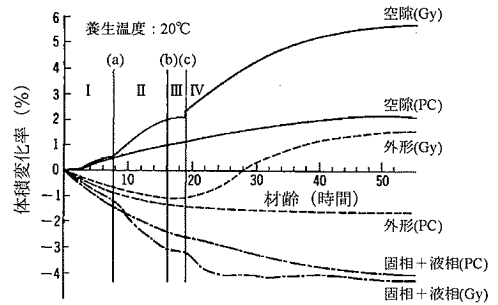


図3-4-23 膨張セメント(Gy)と普通セメント(PC)のモルタル体積変化率の比較

エトリンガイトまたは水酸化カルシウムなどを生成し、コンクリートを膨脹させる作用のある混和材料」と定義される。

5.2.2 膨張材の作用機構

膨張材の水和に伴う膨脹機構については、古くから多くの研究者により検討されているにも関わらず、未だに不明な点が多い。その最大の理由は、化学反応から膨脹現象を説明できない点にある。すなわち、膨張材の理論的な水和反応は表3-4-3³⁶⁾のように示されるが、いずれも水和収縮を伴うものである。

膨張材の膨脹機構については粉化説³⁷⁾、結晶成長説^{38),39),40)}、膨潤説⁴¹⁾などがあるが、いずれの説においても水和収縮しながら膨脹しているという矛盾を解消するためには、硬化体中での空隙の形成や密度が水に近いゲル状水和物の生成という仮定をしなければ説明できない。それぞれの説について概要を述べると、以下のようである³⁶⁾。

(1) 粉化説

膨張材の構成物質が溶解することなく、その固相の中に水を取り込んで水和した場合、固相が水和物に変化する時に体積が増大し、固相自ら崩壊し粉化する。この時の結晶は非常に小さく不溶性であるため、相互の結合による結晶成長は起こらず粉化状態のままである。このように粉化する時

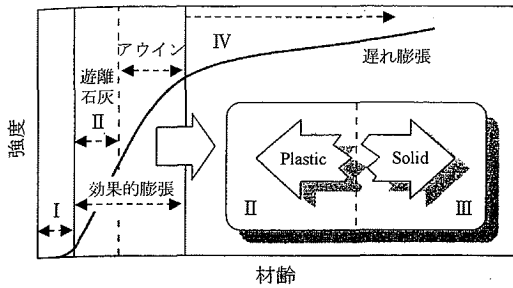


図3-4-24 強度発現と膨張のタイミングの関係

には多くの空孔が取り込まれるので、水和物となった固相としての見かけの体積は非常に大きくなり、膨張現象を引き起こすとした説である。表3-4-3の水和前後の体積比について、液相を含まない固相間では、エトリンガイト系、石灰系それぞれの場合に約3倍および2倍と計算され、これが巨視的な膨張の原因となる。

(2) 結晶成長説

セメント硬化体中に結晶が成長する時、その結晶を取り囲んでいる壁を押し広げることによって膨張現象が起こるとした説である。Chatterji³⁹⁾らは、生石灰による膨張は、最初に生じたコロイド状のCa(OH)₂が再結晶し、結晶成長することによって報告している。Okushima⁴⁰⁾らは、C₄A₃S̄(アウイン)粒子は、CaOとCaSO₄とが共存して水和する時に粒子表面にエトリンガイトの針状結晶が成長し、これによって膨張が起こるとしている。

(3) 膨潤説

Mehta⁴¹⁾によって提案されているもので、一般にゲル状物質は膨潤性を示すことから推論している。たとえば、ゼラチンや粘土鉱物のある種のものが水に入れられると、水分を吸収して体積が増すのはこの類のものである。C₄A₃S̄(アウイン)も、CaOとCaSO₄とが共存して水和する時は高石灰溶液中の反応のため結晶成長することなく、1 μm程度のコロイド状のエトリンガイトを生成し、ゲル状態となる。このゲルが吸水することによって膨張圧が生じ、硬化体を押し広げるとした説であり、CaOの水和による膨張にも適用できるとしている。

図3-4-23⁴²⁾は、水和初期におけるモルタルの体積変化性状を示したものである。セメント単体と膨張材を混和した系との空隙増加量の差は、両者の外形体積の差とほぼ等しい関係にあることが認

められる。磯貝⁴³⁾は膨張セメント硬化体の細孔径分布を測定し、膨張現象による空隙の増加は細孔半径7.5~140nmの細かい毛細管空隙の増大であることを示している。また、細孔半径0~30nmの間のゲル(層間)空隙は逆に減少する傾向にあり、硬化体の組織としては好ましい傾向であるとしている。

なお、エトリンガイトや水酸化カルシウムの生成が、常に膨張現象を引き起こすわけではない。たとえば、セメント中のエーライトが水和すると多量のC-S-Hと水酸化カルシウムを生成するが、膨張現象は生じない。この場合、水酸化カルシウムは細孔溶液中から析出し、空隙を埋めるように生成する。超速硬セメントの水和から生成する多量のエトリンガイトは、空隙を埋めるように生成して硬化体を緻密化し強度を発現する⁴⁴⁾が、膨張現象は観察されない。このようなことから、エトリンガイトや水酸化カルシウムの生成によって膨張現象が現れる場合には、液相からの析出反応ではなく、膨張材の粒子表面に水和物が造膜するように生成する反応(トポケミカル反応)であるというのが多くの研究者の一致した見解である。

また、膨張材自身の水和反応のみならず、その膨張力を伝達するための場の形成も重要な因子である³⁹⁾。セメントが水和して硬化体組織が形成されなければ有効な膨張は付与されず、膨張材の膨張作用には、膨張材の水和反応とセメントの水和反応との時間的一致も重要である³⁹⁾。図3-4-24⁴⁵⁾は、セメント硬化体の強度発現と膨張のタイミングを模式的に示したものである。塑性流動を生じるI期では効果的な膨張作用は得られない。十分に強度が発現し脆性化したIV期では、膨張破壊を生じてしまう。つまり、これらの間に有効な膨張性を付与できる期間が存在する。

6 自己収縮を低減する材料

図3-4-25⁴⁶⁾は、材料面からのアプローチによる自己収縮の低減方法を示す。汎用的な混和材料を用いる手法では、乾燥収縮対策として有効な収縮低減剤、膨張材が自己収縮の低減にも効果を発揮する。

図3-4-26²⁸⁾は、自己収縮に対する収縮低減剤の効果を示したものである。明らかな収縮低減が認

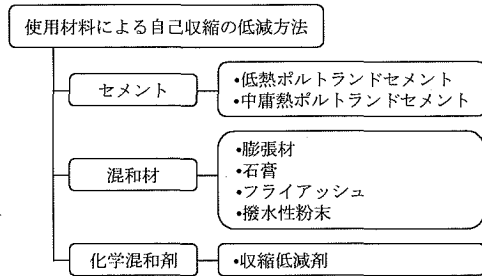


図3-4-25 使用材料による自己収縮の低減方法

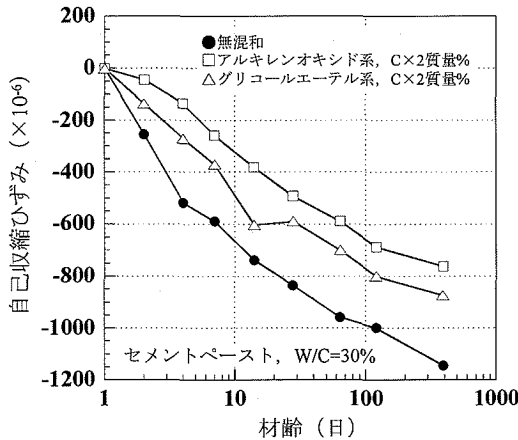


図3-4-26 自己収縮に及ぼす収縮低減剤の効果

められ、また、この比率は表面張力の低下に見合うものであると説明されている。毛細管張力機構が高湿度域で適合性の高いことを考慮すれば、収縮低減剤の自己収縮低減への効果が十分に期待でき、逆にこの機構の妥当性を証明する現象ともとられている。

図3-4-27²⁸⁾は、膨張材をポルトランドセメントに10%置換した際の自己長さ変化を測定した例である。いずれの膨張材を用いた場合も自己収縮の低減効果が認められるが、その効果は膨張材の種類により異なる。E1、E2は、顕著な膨張を呈した後は無混入の場合と同様に自己収縮を生じるが、E3は長期に渡り自己収縮を低減していることが分かる。

7 膨張材・収縮低減剤併用時の効果

膨張材と収縮低減剤は併用されるケースも多い。両者の作用機構は全く異なるために、併用した場合も互いの効果が著しく損なわれることな

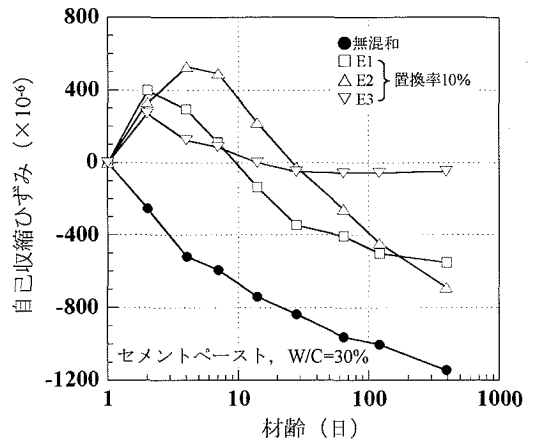


図3-4-27 自己収縮に及ぼす膨張材の効果

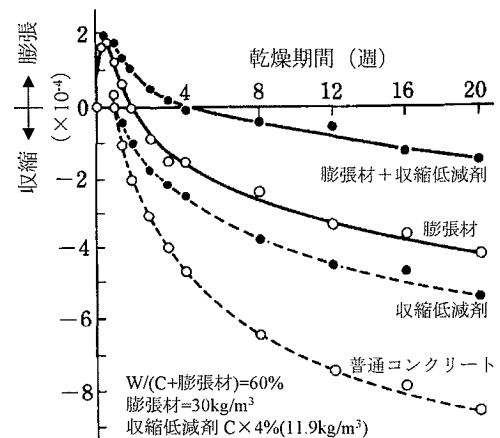


図3-4-28 膨張材と収縮低減剤を併用したコンクリートの長さ変化

い。図3-4-28²⁷⁾はコンクリートの長さ変化を測定した例であるが、膨張材による初期材齢での収縮補償効果、収縮低減剤による持続的な収縮低減効果に相乗効果による膨張量の増加が累加され、ほぼ無収縮に近いコンクリートが得られている。この併用による効果は、自己収縮に対してもほぼ成り立つことが確かめられている⁴⁸⁾。

<引用・参考文献>

- 1) 土木学会：コンクリートのクリープおよび乾燥収縮Ⅱ,コンクリート技術シリーズ (39), pp.14-16(2000)
- 2) 日本コンクリート工学協会：コンクリートの自己収縮研究委員会報告書, pp.3-10(2002)

- 3) T.C. Powers and T.L. Brownyard : Studies of the Physical Properties of Hardened Portland Cement Paste, Part 9, Journal of the American Concrete Institute, **18**(8), pp.984-987(1947)
- 4) 日本コンクリート工学協会：コンクリートの自己収縮研究委員会報告書, pp.74-77(2002)
- 5) 笠井哲郎：各種ポルトランドセメントの水和収縮に及ぼす温度の影響, コンクリート工学年次論文報告集, **19**(1), pp.577-582(1997)
- 6) H. Roper : Dimensional Change and Water Sorption Studies of Cement Paste, Special Report 90, Symposium on Structure of Portland Cement Paste and Concrete. Highway Research Board, National Research Council, Washington, D.C., Figure 2, p.75(1966), Reprinted with Permission of the Transportation Research Board
- 7) S. Mindess and J.F. Young : Concrete, Prentice-Hall, pp.486-488(1981)
- 8) 永松静也、佐藤嘉昭、大常好範：セメント硬化体の乾燥の程度と乾燥収縮ひずみの関係—乾燥条件の影響, 日本建築学会構造系論文報告集, (439), pp.13-21(1992)
- 9) 近藤 実：硬化セメントペースト中の水の形態と水分の拡散を考慮した乾燥収縮の関係, セメント技術年報, (7), pp.136-149(1958)
- 10) T.C. Powers : Mechanism of Shrinkage and Reversible Creep of Hardened Cement, Proceedings of an International Conference on The Structure of Concrete and Its Behaviour under Load, London, pp.319-344(1965)
- 11) 日本建築学会：鉄筋コンクリート造建築物の収縮ひび割れ-メカニズムと対策技術の現状, pp.16-17(2003)
- 12) F.H. Wittmann : Creep and Shrinkage in Concrete Structures, Chapter 6, Creep and Shrinkage Mechanisms, JOHN WILEY & SONS, pp.129-161(1982)
- 13) R.F. Feldman and P.J. Sereda : A Model for Hydrated Portland Cement Paste as Deduced from Sorption-Length Change and Mechanical Properties, Materials and Structures, **1** (6), pp.509-520(1968)
- 14) O. Ishai : The Time-dependent Deformational Behaviour of Cement Paste, Mortar and Concrete, Proceedings of an International Conference on The Structure of Concrete and Its Behaviour under Load, London, pp.345-364(1965)
- 15) H. Uchikawa, S. Hanehara and D. Sawaki : Structural Change of Hardened Mortar by Drying, 3rd NCB International Seminar, **4**, pp.1-12(1991)
- 16) H.E. Davis : Autogenous Volume Change of Concrete, Proceedings of the Forty-Third Annual Meeting, American Society for Testing Materials (ASTM), **40**, pp.1103-1110(1940)
- 17) A.M. Neville : Properties of Concrete, 3rd Edition, Longman Scientific & Technical, pp.371-373(1981)
- 18) 田澤榮一、宮澤伸吾、重川幸司：水和反応による硬化セメントペーストのマクロな体積減少, セメント・コンクリート論文集, (45), pp.122-127(1991)
- 19) A.M. Paillere, M. Buil and J.J. Serrano : Effect of Fiber Addition on the Autogenous Shrinkage of Silica Fume Concrete, ACI Materials Journal, **86**(2), pp.139-144(1989)
- 20) 土木学会：2002年版 コンクリート標準示方書改訂資料, コンクリートライブラリー (108), pp.13-16(2002)
- 21) 田澤榮一：水和反応によるセメントペーストの自己収縮, セメント・コンクリート, (565), pp.35-44(1994)
- 22) 田澤榮一、宮澤伸吾、佐藤 剛：自己収縮に及ぼすセメントの化学組成の影響, セメント・コンクリート論文集, (47), pp.528-533(1993)
- 23) 宮澤伸吾、黒井登起雄、北田悦子：自己収縮に及ぼすセメントの鉱物組成および粒径の影響, セメント・コンクリート論文集, (53), pp.543-249 (1999)
- 24) 田澤榮一、宮澤伸吾：水和による自己収縮, コンクリート工学, **32**(9), pp.25-30(1994)
- 25) L.E. Copeland and R.H. Bragg : Self-Desiccation in Portland Cement Pastes, BULLETIN **52**, PCA, pp.1-11(1955)
- 26) 田澤榮一、宮澤伸吾、佐藤 剛：セメントペーストの自己収縮, セメント・コンクリート論

- 文集, (46), pp.684-689(1992)
- 27) F.H. Wittmann : On the Action of Capillary Pressure in Fresh Concrete, *Cement and Concrete Research*, **6**, pp.49-56(1976)
- 28) 田澤榮一、宮澤伸吾：セメント系材料の自己収縮に及ぼす結合材および配合の影響, *土木学会論文集*, **V-25**, (502), pp.43-52(1994)
- 29) 日本建築学会：鉄筋コンクリート造建築物の収縮ひび割れメカニズムと対策技術の現状, pp.83-91 (付録CD-ROM) (2003)
- 30) 富田六郎：コンクリート用有機系収縮低減剤の作用機構およびその効果に関する実証的研究, *東京工業大学博士論文*(1994)
- 31) 後藤孝治、酒井公式、佐藤 健：セメント硬化体の乾燥収縮を低減する有機質混和剤, *セメント・コンクリート*, (442), pp.9-15 (1984)
- 32) 永松静也、佐藤嘉昭、真鍋宏司：セメント硬化体の乾燥収縮理論と乾燥収縮低減剤の効果について(その2. 乾燥収縮低減剤の効果), *日本建築学会大会学術講演梗概集*, pp.485-486(1984)
- 33) 佐久田昌治、斉藤俊夫、大野定俊、嵩 英雄：コンクリート乾燥収縮低減剤の実用化に関する研究(その2. 収縮低減剤の作用機構に関する一考察), *日本建築学会大会学術講演梗概集*, pp.489-490(1984)
- 34) 日本建築学会：膨張材を使用するコンクリートの調合設計・施工指針案・同解説(1978)
- 35) 土木学会：膨脹コンクリート設計施工指針, *コンクリートライブラリー*(75)(1993)
- 36) 山崎之典：膨張性混和材を用いたコンクリートの膨張機構, *セメント・コンクリート*, (352), pp.10-18(1976)
- 37) V.S. Ramachandran, P.J. Serada and R.F. Feldman : Mechanism of Hydration of Calcium Oxide, *Nature*, **201** (4916), pp.288-289(1964)
- 38) S. Chatterji and J.W. Jeffery : A New Hypothesis of Sulphate Expansion, *Magazine of Concrete Research*, **15**(44), pp.83-86(1963)
- 39) S. Chatterji and J.W. Jeffery : The Volume Expansion of Hardened Cement Paste Due to the Presence of "Dead-burnt" CaO, *Magazine of Concrete Research*, **18**(55), pp.65-68(1966)
- 40) M. Okushima, R. Kondo, H. Muguruma and Y. Ono : Development of Expansive Cement with Calcium Sulphoaluminous Cement Clinker, *Proceedings of 5th International Symposium on the Chemistry of Cement*, Tokyo, **4**, pp.419-438(1968)
- 41) P.K. Mehta : Mechanism of Expansion Associated with Ettringite Formation, *Cement and Concrete Research*, **3**, pp.1-6(1973)
- 42) 山崎之典、流洋、根本銀作、杉浦孝三：膨張セメントの初期膨張現象の観察, *セメント・コンクリート*, (333), pp.9-12(1974)
- 43) 磯貝純： $3\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4\text{-CaSO}_4\text{-CaO}$ 系膨張セメント硬化体の長期材令での諸性状, *セメント技術年報*, (29), pp.126-130(1975)
- 44) N. Kondo, Y. Nikaido, S. Nakaya, M. Handa, T. Ando, E. Sakai and M. Daimon : Relationship between Ettringite Formation and the Development of Strength for Rapid Hardening Cement, *Proceedings of the 10th International Congress on the Chemistry of Cement*, **2**, 2ii017(1997)
- 45) 盛岡実、萩原宏俊、坂井悦郎、大門正機：膨張材の水和反応と材料設計, *セメント・コンクリート論文集*, (54), pp.111-116(2000)
- 46) E(ed.). Tazawa : *Autogenous Shrinkage of Concrete*, E & FN Spon, pp.21-23(1999)
- 47) 富田六郎：超低収縮コンクリート、*コンクリート工学*, **32**(7), pp.105-109(1994)
- 48) 谷村充、兵頭彦次、大森啓至、佐藤良一：高強度コンクリートの収縮応力の低減化に関する実験的検討, *コンクリート工学年次論文集*, **23** (2), pp.1075-1080(2001)

〈谷村 充・富田 六郎〉